

METHOD FOR DISPERSING OIL-SOLUBLE PHOTOGRAPHIC ADDITIVES

Publication number: JP3287254
Publication date: 1991-12-17
Inventor: SAKASEGAWA KIYOHIO; OTA HIDEO
Applicant: KONISHIROKU PHOTO IND
Classification:
- international: G03C1/06; G03C1/06; (IPC1-7): G03C1/06
- european:
Application number: JP19900088790 19900403
Priority number(s): JP19900088790 19900403

Report a data error here

Abstract of JP3287254

PURPOSE:To improve stability of a liquid dispersion by adjusting pH of the liquid dispersion with an organic acid within a specified range at the time of dispersing a solution obtained by dissolving an oil-soluble photographic additives in an organic solvent into an aqueous solution of gelatin as oil droplets.
CONSTITUTION:The pH of the liquid dispersion is adjusted to 5.0 - 6.0 with the organic acid, such as organic compounds having -COOH, -SO₃H, -SO₂H, phenolic -OH, and the like, when at least one of the oil-soluble photographic additives is dissolved in at least one of organic solvents and this solution is dispersed into the aqueous solution of gelatin in oil droplets, thus permitting the obtained dispersion of the oil-soluble photographic additives to be high stability and not to cause coalescence of the oil droplets and precipitation of crystals in the case of storing it at high temperature or at low temperature for a long period.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑤ Int.Cl.⁵

G 03 C 1/06

識別記号

5 0 2

庁内整理番号

7915-2H

④ 公開 平成3年(1991)12月17日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 25 頁)

④ 発明の名称 油溶性写真用添加剤の分散方法

② 特 願 平2-88790

② 出 願 平2(1990)4月3日

⑦ 発 明 者 逆 瀬 川 清 浩 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

⑦ 発 明 者 太 田 秀 夫 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

⑦ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明 細 書

1. 発明の名称

油溶性写真用添加剤の分散方法

2. 特許請求の範囲

油溶性写真用添加剤の少なくとも1つを少なくとも1つの有機溶媒に溶解して得られた溶液をゼラチン水溶液中に油滴分散する方法において、分散液のpHを有機酸により5.0~6.0に調整することを特徴とする油溶性写真用添加剤の分散方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は油溶性写真用添加剤の分散方法に関するものであり、特に分散液安定性の改良に関するものである。

〔従来技術〕

ハロゲン化銀カラー写真感光材料の製造において、ハロゲン化銀乳剤層及びハロゲン化銀乳剤層以外の親水性コロイド層中に芳香族第1級アミン現像主薬の酸化生成物とカップリングして、有色又は無色色の色素を形成するカプラーを含有せし

めることが知られている。

最近、カラー写真技術において、このようなカプラーは特性上の種々の要求から、油溶性を選び実質的に水不溶性の高沸点溶媒(例えば高沸点有機溶剤)に溶かし、更に界面活性剤を用い乳化し親水性コロイド水溶液として、一般にゼラチン水溶液中に油滴分散して用いられる。

油溶性カプラー以外の油溶性写真用添加剤も同様である。

このような油溶性写真用添加剤の油滴分散方法については、米国特許2,322,027号等に記載されている。

しかしながら油溶性写真用添加剤の油滴分散液は、分散油滴の微粒子化が困難であり、分散液を高温で保存した場合や低温で長期保存した場合に、分散液の油滴の粗大化が避けられず、場合によっては油溶性添加剤の結晶析出が起こるという問題があった。

分散油滴の微粒子化ができないと、仕上りカラー写真感光材料の鮮鋭性の劣化を招き、又、油滴

の粗大化、結晶析出が甚しくなると、カラー写真感光材料の塗布故障を引き起こすに到る。

ここで、特願昭62-132755に示す様に、分散媒のゼラチンを陽イオン交換することにより上記欠点を取り除く技術があるが、不十分であることがわかった。

(発明の目的)

本発明の目的は、上記の欠点を取り除き、高温で保存した場合あるいは低温で長期間保存した場合、油滴の凝集、結晶析出を起こさない安定性の高い油溶性写真用添加剤分散物並びにその分散方法を提供することにある。

他の目的は、油滴が微粒子化された油溶性写真用添加剤を含む分散物及び油滴の微粒子化方法を提供することにある。

(発明の構成)




本発明の目的は、油溶性写真用添加剤の少なくとも一つを少なくとも一つの有機溶媒に溶解して得られた溶液をゼラチン水溶液中に油滴分散する方法において、分散液のpHを有機酸により5.0

～6.0に調整することにより達成された。



本発明に使用する有機酸とは、有機化合物のうち、水に可溶で、かつ酸性を示すものであればよい。

具体的にはカルボン酸 $R-COOH$ 、スルホン酸 $R-SO_3H$ 、スルフィン酸 $R-SO_2H$ 、フェノール $Ar-OH$ 等の官能基を持つ有機化合物である。

以下、有機酸の具体例を示すが、本発明はこれに限定されない。

- U S - 1 CH_3COOH
 U S - 2 $(COOH)_2$
 U S - 3 $\begin{array}{c} CH_2-COOH \\ | \\ HO-C-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{array}$
 U S - 4 $HOOCCH(OH)CH(OH)COOH$
 U S - 5 
 U S - 6 
 U S - 7 

-3-

- U S - 8 
 U S - 9 

本発明において用いられる有機酸は、 $-COOH$ 基を持つ有機酸が好ましく、より好ましくは $-COOH$ 基を複数持つ化合物である。

又、本発明において用いられる有機酸は、分散前のゼラチン水溶液への添加でも、油溶性写真用添加剤の有機溶媒溶液中への添加でも、分散後の添加でも用いることができる。特に、分散前のゼラチン水溶液への添加が好ましい。

本発明において必要な分散液pHは5.0～6.0であるが、より好ましくは5.0～5.7であり、特に好ましいのは5.3～5.7である。

本発明で使用するゼラチンには、好ましくは陽イオン交換したもの、特に好ましくは陽イオン交換後、陰イオン交換をしたものが好ましい。具体的な方法としては、特願昭62-132755号等に記載されている。

-5-

-4-

又、その他、ゼラチンのゼラチン誘導体も含まれ、石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンを用いてもよく、ゼラチン加水分解物、ゼラチン酵素分解物も用いることができる。ゼラチン誘導体としては、ゼラチンに例えば酸ハライド、酸無水物、イソシアナート類、プロモ酢酸、アルカンサルトン類、ビニルスルホンアミド類、マレインイミド化合物類、ポリアルキレンオキシド類、エポキシ化合物類等、種々の化合物を反応させて得られるものやゼラチンと他の高分子物とのグラフトポリマーが用いられる。

その具体例は米国特許2,614,928号、同3,132,945号、同3,186,846号、同3,312,553号、英国特許861,414号、同1,033,189号、同1,005,784号、特公昭42-26845号などに記載されている。

又、本発明のゼラチンは、それ以外の親水性コロイドと併用して分散に用いることができる。

その例としては、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル等の

-6-

セルロース誘導体；アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

油溶性写真用添加剤には、油溶性のカプラー、紫外線吸収剤、酸化防止剤、褪色防止剤及びカラー拡散転写法写真要素に使用される色素供与体等があり、下記に例を挙げるが本発明はこれに限定されない。

本発明に用いられるカプラーは以下に述べる一般式を有するウレイドフェノール系シアンカプラー、ピラゾロアゾール系マゼンタカプラー及びベンゾイル系、ビバロイルアセトアニリド系イエローカプラーが好ましく、前記の系のカプラーにおいて本発明の効果は大きい。

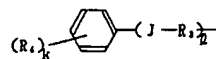
前記ウレイドフェノール系シアンカプラーとし

-7-

ール、アミノ、ヒドロキシ、アシル、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、アルコキシスルホニル、アリールオキシスルホニル、カルバモイル、スルファモイル、アシルオキシ、カルボンアミド、スルホンアミド等が挙げられ、該置換基の数は1～5が好ましく、2以上のとき、各置換基は同じでも異なってもよい。

R_1 への置換基として好ましいのはアルキルスルホニル、シアノ、ハロゲンであり、 R_2 への置換基として好ましいのは一般式(CU-II)で示されるものである。

一般式(CU-II)

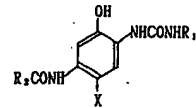


式中、Jは酸素原子又は硫黄原子を、kは0から4の整数、lは0又は1を示し、kが2以上の場合、2つ以上存在する R_1 は同一でも異なってもよく、 R_2 はアルキレン基を、 R_3 は置換基

-9-

ては一般式(CU)で表されるものが好ましい。

一般式(CU)



式中、Xは酸素原子又は芳香族第1級アミン発色現像主薬とのカップリングにより離脱しうる基を、 R_1 はアリール基又はヘテロ環基を、 R_2 は脂肪族基又はアリール基を表し、 R_1 又は R_2 で表される各基は置換基を有するものを含み、 R_1 又は R_2 により、2量体以上の多量体を形成するものを含み、 R_1 、 R_2 は単独で、又は共同して一般式(CU)で表される油溶性写真用添加剤及び、該油溶性写真用添加剤から形成される色素に耐拡散性を付与するに必要な形状又は大きさを有する。

R_1 又は R_2 で表されるアリール基としてはフェニル基及びナフチル基が挙げられる。

R_1 又は R_2 で表される基の置換基としては、例えばニトロ、シアノ、ハロゲン、アルキル、アリ

-8-

を表す。

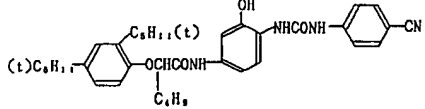
R_2 で表される置換基としては、例えば、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、ヒドロキシ、アシルオキシ、アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシ、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルチオ、アシル、アシルアミノ、スルホンアミド、カルバモイル、スルファモイル等が挙げられる。

Xで表される離脱基としては、例えばハロゲン、酸素原子又は窒素原子が直接カップリング位に結合しているアリールオキシ基、カルバモイルオキシ基、カルバモイルメトキシ基、アシルオキシ基、スルホンアミド基、コハク酸イミド基等が挙げられ、更には具体的な例としては、米国特許3,741,563号、特開昭47-37425号、特公昭48-36894号、特開昭50-10135号、同50-117422号、同50-130441号、同51-108841号、同50-120334号、同52-18315号、同53-105226号等に記載されているものが挙げられる。

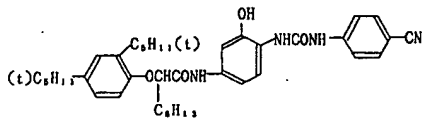
-10-

次にウレイドフェノール系カブラーの具体例を示す。

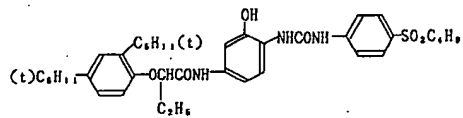
CU-1



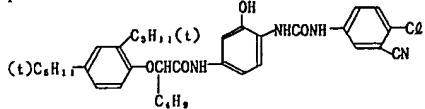
CU - 2



CU-3

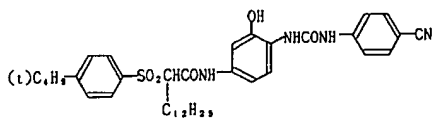


CU-4

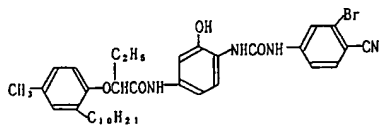


- 11 -

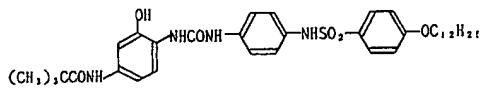
CU-10



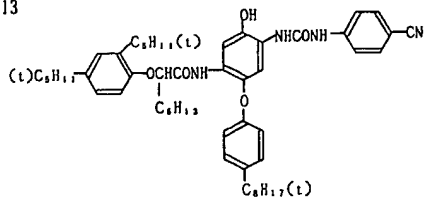
CU-11



CU-12

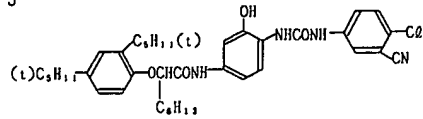


CU-13

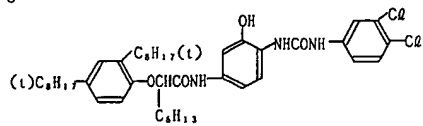


- 13 -

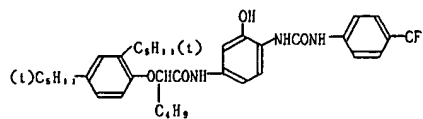
CU-5



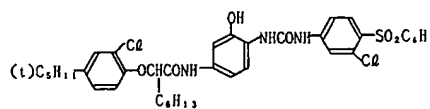
CU-6



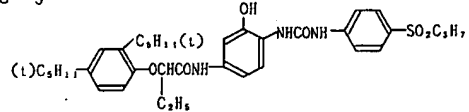
CU-7



CU-8

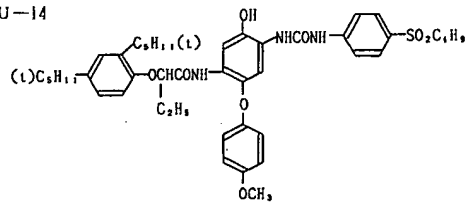


CU-9

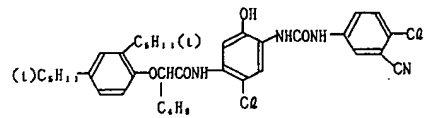


- 12 -

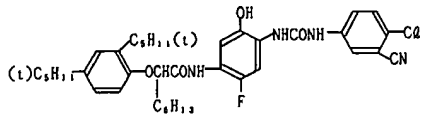
CU-14



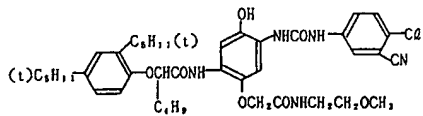
CU-15



C U-16

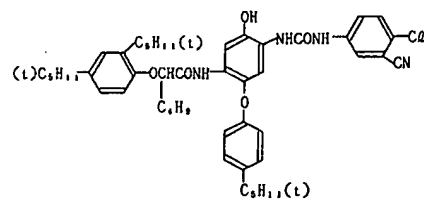


CU-17

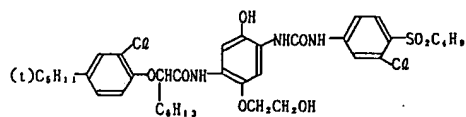


- 14 -

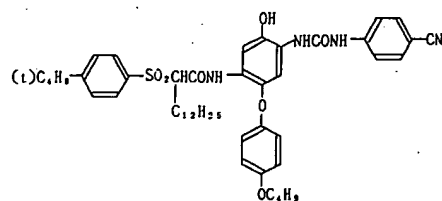
C U-18



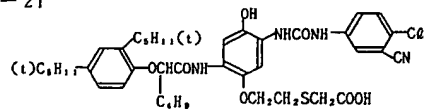
C U-19



C U-20

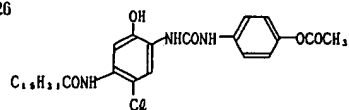


C U-21

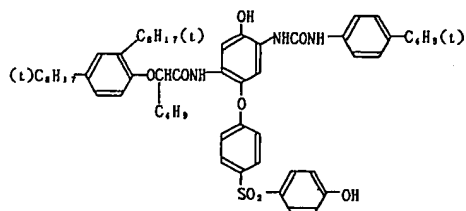


-15-

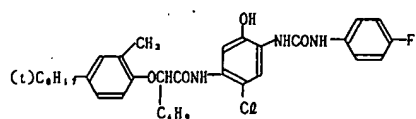
C U-26



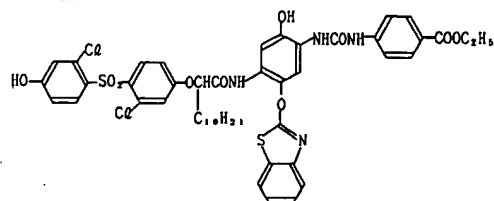
C U-27



C U-28

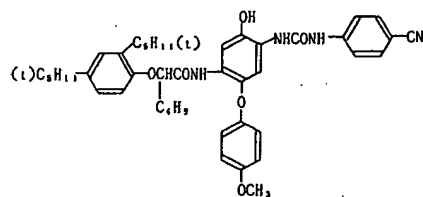


C U-29

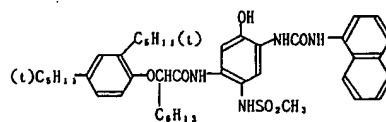


-17-

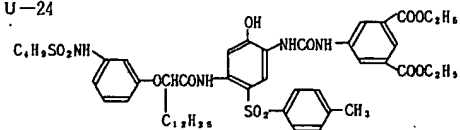
C U-22



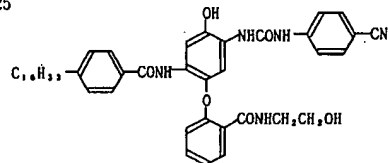
C U-23



C U-24

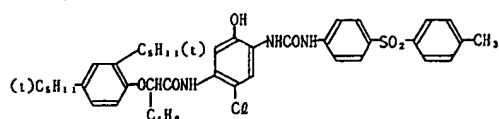


C U-25

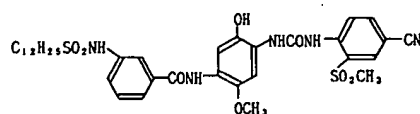


-16-

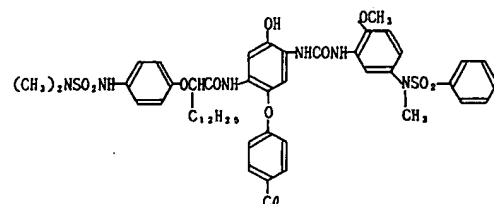
C U-30



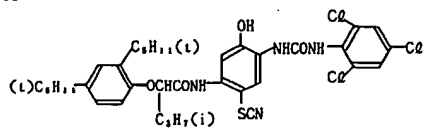
C U-31



C U-32

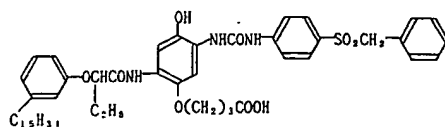


C U-33

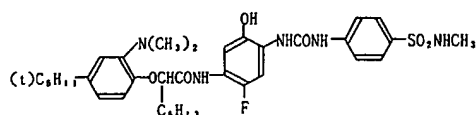


-18-

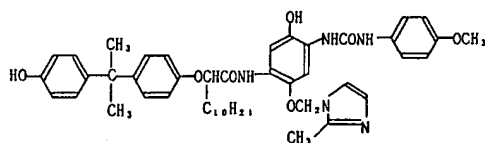
CU-34



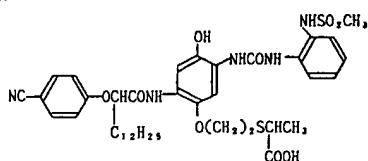
CU-35



CU-36

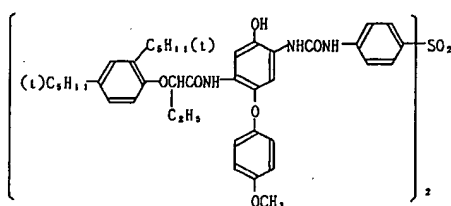


CU-37

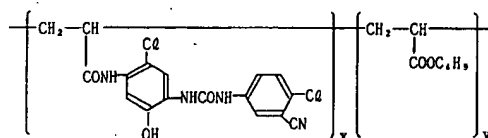


-19-

CU-42

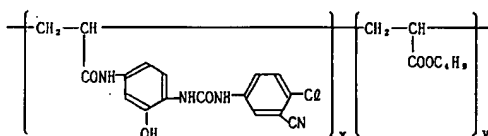


CU-43



x : y = 50 : 50 (重量比)

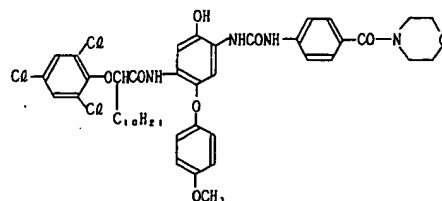
CU-44



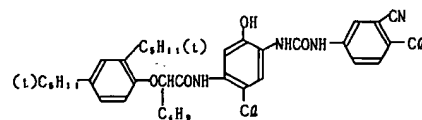
x : y = 50 : 50 (重量比)

-21-

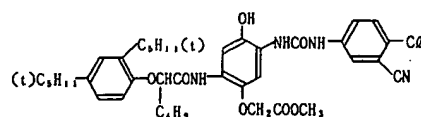
CU-38



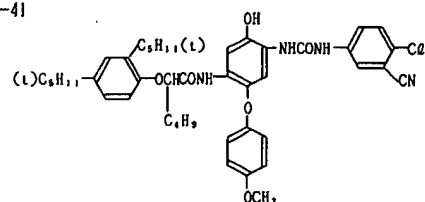
CU-39



CU-40



CU-41



-20-

ウレイドフェノール系カブラーのその他の具体例としては、例えば特開昭56-65134号、同57-204543号、同57-204544号、同57-204545号、同58-33249号、同58-33253号、同58-98731号、同58-118643号、同58-179838号、同58-187928号、同59-65844号、同59-71051号、同59-86048号、同59-105644号、同59-111643号、同59-111644号、同59-131939号、同59-165058号、同59-177558号、同59-180559号、同59-198455号、同60-35731号、同60-37557号、同60-49335号、同60-49336号、同60-50533号、同60-91355号、同60-107649号、同60-107650号、同61-2757号等に記載のものが挙げられる。

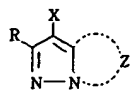
ウレイド基を有するフェノール系カブラーの添加量は、通常好ましくはハロゲン化銀1モル当たり 1.0×10^{-3} モル～1.0モル、好ましくは 5.0×10^{-3} モル～ 8.0×10^{-1} モルの範囲である。

次にピラゾロアゾール系マゼンタカブラーとしては、下記一般式(M-I)で表されるものが好ましい。



-22-

一般式 (M-I)



式中、Zは含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表し、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。

Xは水素原子又は発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基を表す。

又、Rは水素原子又は置換基を表す。

Rの表す置換基としては特に制限はないが、代表的には、アルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各基が挙げられるが、この他にハロゲン原子及びシクロアルケニル、アルキニル、複素環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、カルバモイルオキシ、アミノ、アルキルア

ミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、複素環チオの各基、ならびにスピロ化合物残基、有機炭化水素化合物残基等も挙げられる。

Rで表されるアルキル基としては、炭素数1~32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。

Rで表されるアリール基としては、フェニル基が好ましい。

Rで表されるアシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基等が挙げられる。

Rで表されるスルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基等が挙げられる。

Rで表されるアルキルチオ基、アリールチオ基におけるアルキル成分、アリール成分は上記Rで表されるアルキル基、アリール基が挙げられる。

Rで表されるアルケニル基としては、炭素数2

-23-

~32のものの、シクロアルキル基としては炭素数3~12、特に5~7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。

Rで表されるシクロアルケニル基としては、炭素数3~12、特に5~7のものが好ましい。

Rで表されるスルホニル基としてはアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等；

スルフィニル基としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基等；

ホスホニル基としてはアルキルホスホニル基、アルコキシホスホニル基、アリールオキシホスホニル基、アリールホスホニル基等；

アシル基としてはアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等；

カルバモイル基としてはアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等；

スルファモイル基としてはアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等；

アシルオキシ基としてはアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基等；

-25-

-24-

カルバモイルオキシ基としてはアルキルカルバモイルオキシ基、アリールカルバモイルオキシ基等；

ウレイド基としてはアルキルウレイド基、アリールウレイド基等；

スルファモイルアミノ基としてはアルキルスルファモイルアミノ基、アリールスルファモイルアミノ基等；

複素環基としては5~7員のものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基等；

複素環オキシ基としては5~7員の複素環を有するものが好ましく、例えば3,4,5,6-テトラヒドロピラニル-2-オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基等；

複素環チオ基としては、5~7員の複素環チオ基が好ましく、例えば2-ピリジルチオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2,4-ジフェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ基等；

シロキシ基としてはトリメチルシロキシ基、ト

-26-

リエチルシロキシ基、ジメチルブチルシロキシ基等；

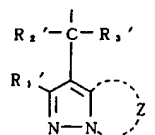
イミド基としてはコハク酸イミド基、3-ヘプタデシルコハク酸イミド基、フタルイミド基、グルタルイミド基等；

スピロ化合物残基としてはスピロ [3.3] ヘプタン-1-イル等；

有機炭化水素化合物残基としてはビシクロ [2.2.1] ヘプタン-1-イル、トリシクロ [3.3.1.1'] デカン-1-イル、7,7-ジメチル-ビシクロ [2.2.1] ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

Xの表す発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基としては、例えばハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、弗素原子等）及びアルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、アルコキシカルボニルオキシ、アリールオキシカルボニル、アルキルオキザリルオキシ、アルコキシオキザリルオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、複素環チオ、アルキルオキシチオカルボニルチオ、アシルアミノ、スルホン

アミド、N原子で結合した含窒素複素環、アルキルオキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、カルボキシル、



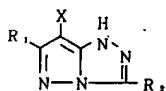
(R1, R2, R3, R2', R3' は前記 R と同義であり、Z' は前記 Z と同義であり、R2' 及び R3' は水素原子、アリール基、アルキル基又は複素環基を表す。) 等の各基が挙げられるが、好ましくはハロゲン原子、特に塩素原子である。

又、Z 又は Z' により形成される含窒素複素環としては、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環又はテトラゾール環等が挙げられ、前記環が有してもよい置換基としては前記 R について述べたものが挙げられる。

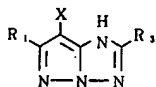
一般式 (M-I) で表されるものは更に具体的には例えば下記一般式 (M-II) ~ (M-VII) により表される。

-27-

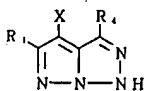
一般式 (M-II)



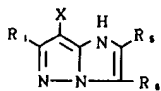
一般式 (M-III)



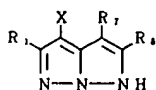
一般式 (M-IV)



一般式 (M-V)



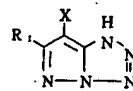
一般式 (M-VI)



-29-

-28-

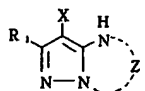
一般式 (M-VII)



前記一般式 (M-II) ~ (M-VII) において R1 ~ R7 及び X は前記 R 及び X と同義である。

又、一般式 (M-I) の中でも好ましいのは、下記一般式 (M-VIII) で表されるものである。

一般式 (M-VIII)



式中、R1, X 及び Z1 は一般式 (M-I) における R, X 及び Z と同義である。

前記一般式 (M-II) ~ (M-VII) で表されるマゼンタカラーの中で特に好ましいものは一般式 (M-II) で表されるマゼンタカラーである。

前記複素環上の置換基 R 及び R1 として最も好ましいのは、下記一般式 (M-II) により表されるものである。

-30-

一般式 (M-II) $R_1 - CH_2 -$

式中、 R_1 は前記 R と同様である。

R_1 として好ましいのは、水素原子又はアルキル基である。

又、一般式 (M-I) における Z により形成される環及び一般式 (M-IV) における Z_1 により形成される環が有してもよい置換基、並びに一般式 (M-II) ~ (M-VI) における $R_2 \sim R_4$ としては下記一般式 (M-X) で表されるものが好ましい。

一般式 (M-X) $-R^1 - SO_2 - R^2$

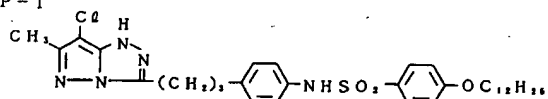
式中、 R^1 はアルキレン基を、 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R^1 で示されるアルキレン基は好ましくは直鎖部分の炭素数が 2 以上、より好ましくは 3 ないし 6 であり、直鎖、分岐を問わない。

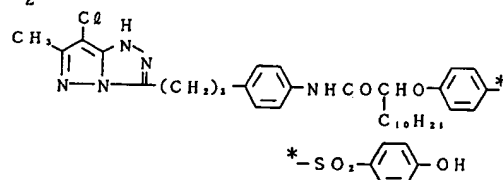
R^2 で示されるシクロアルキル基としては 5 ~ 6 員のもものが好ましい。

以下に本発明に係る化合物の代表的具体例を示す。

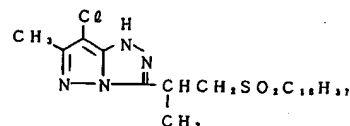
MP-1



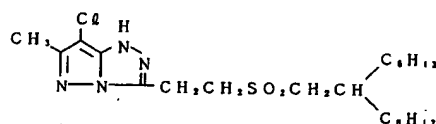
MP-2



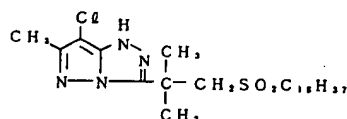
MP-3



MP-4

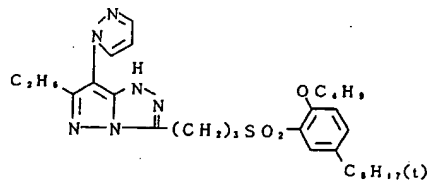


MP-5

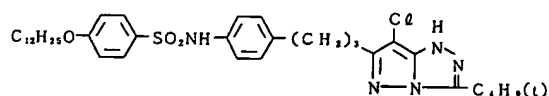


-31-

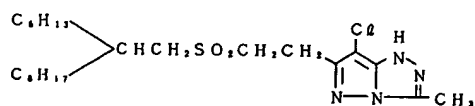
MP-6



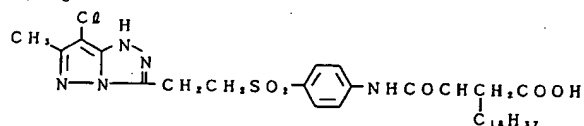
MP-7



MP-8



MP-9

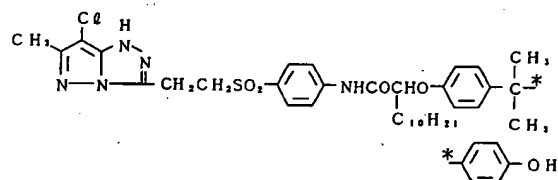


MP-10

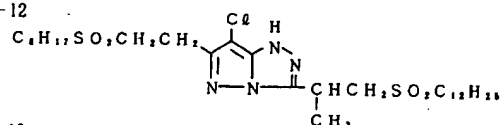


-33-

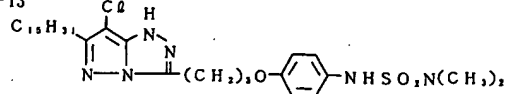
MP-11



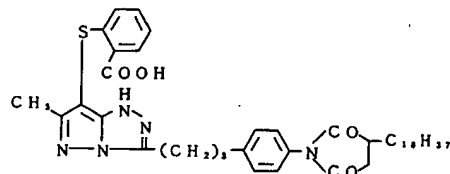
MP-12



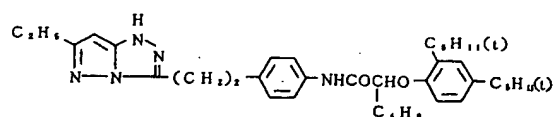
MP-13



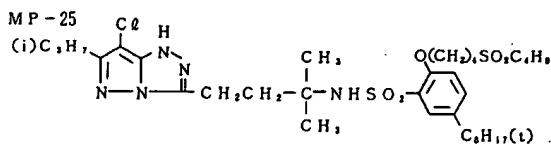
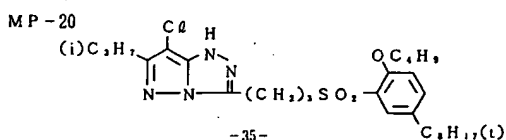
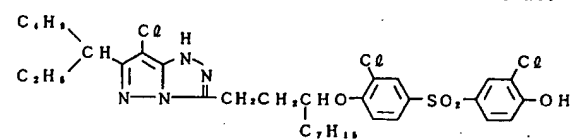
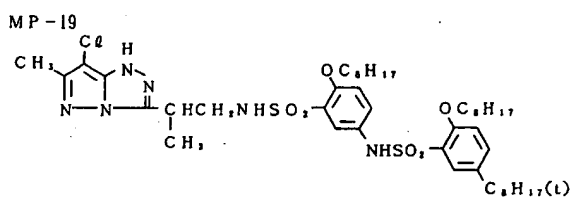
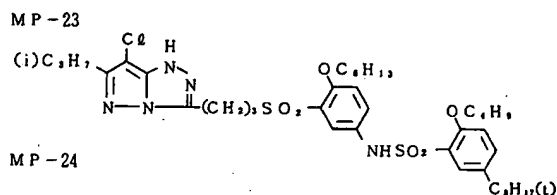
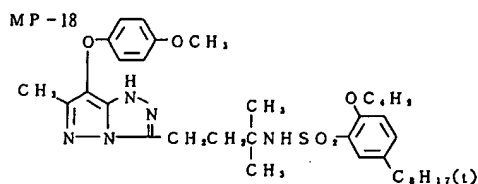
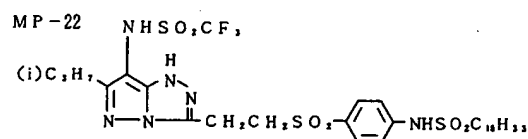
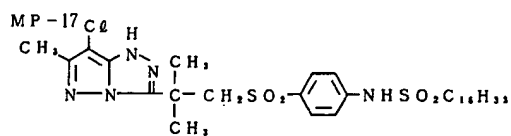
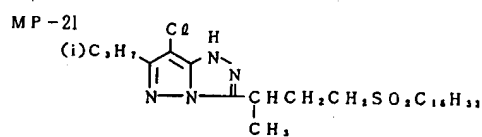
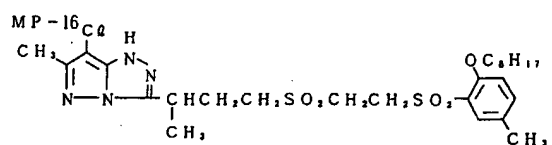
MP-14



MP-15

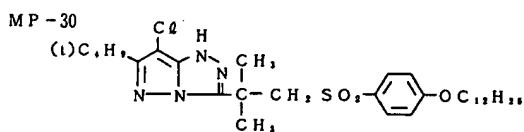
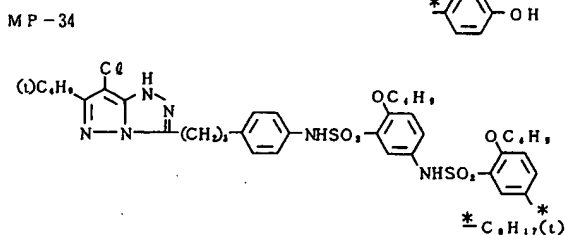
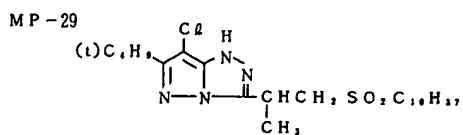
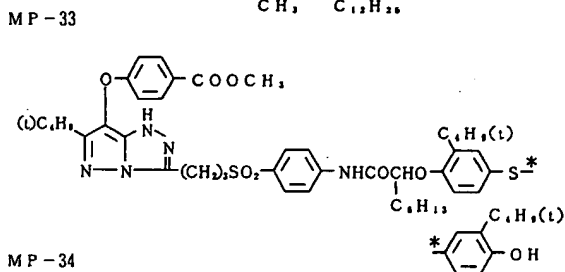
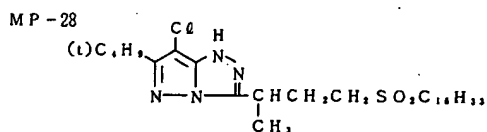
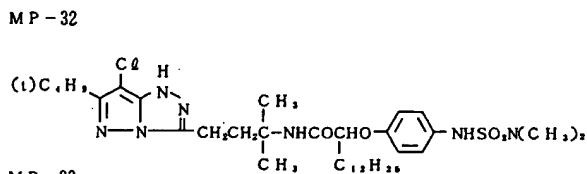
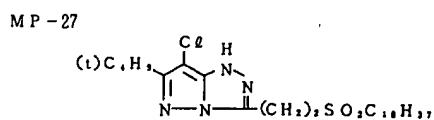
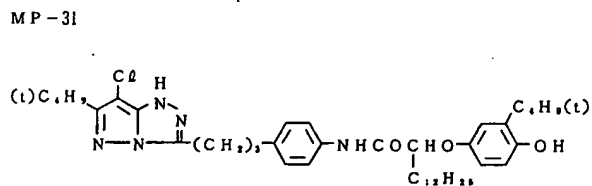
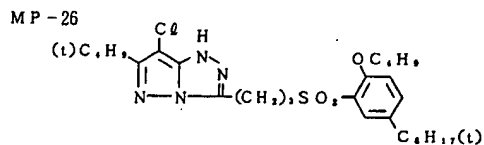


-34-



-35-

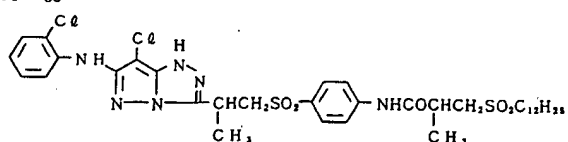
-36-



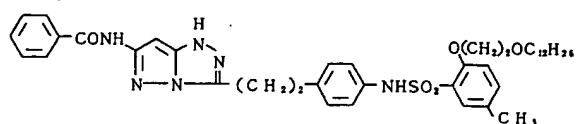
-37-

-38-

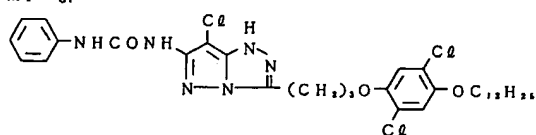
MP - 35



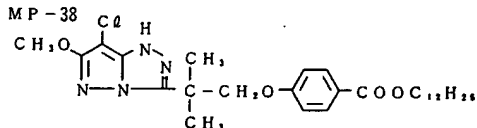
MP - 36



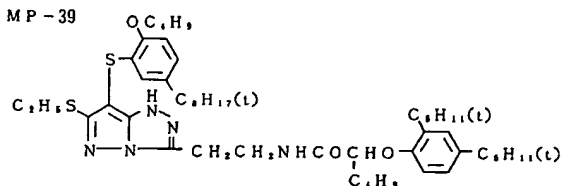
MP - 37



MP - 38

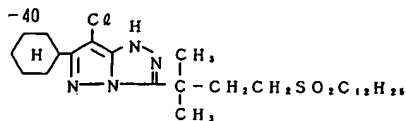


MP - 39

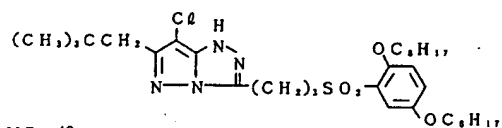


- 39 -

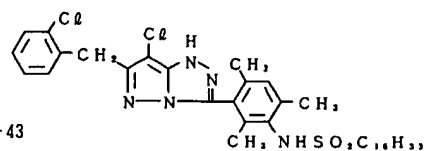
MP - 40



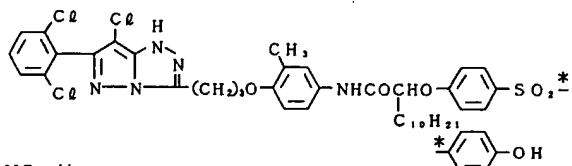
MP - 41



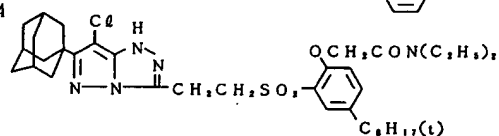
MP - 42



MP - 43

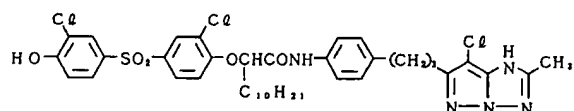


MP - 44

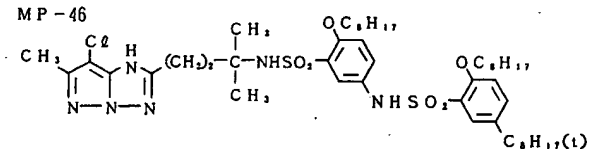


- 40 -

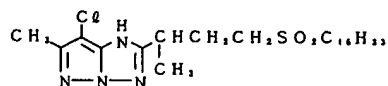
MP - 45



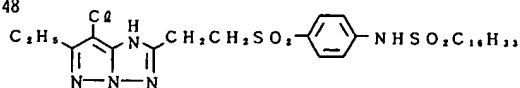
MP - 46



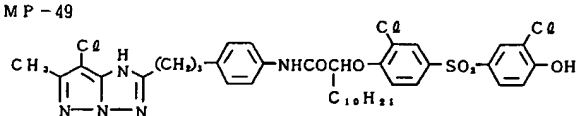
MP - 47



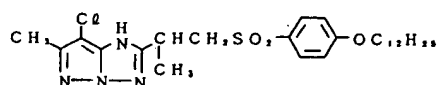
MP - 48



MP - 49

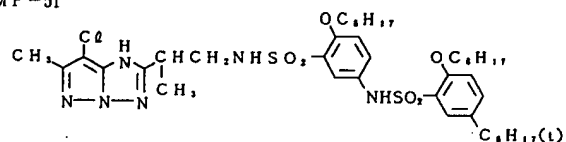


MP - 50

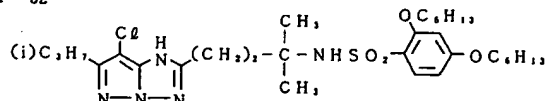


-41-

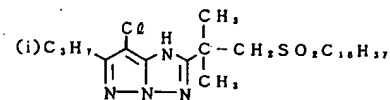
MP - 51



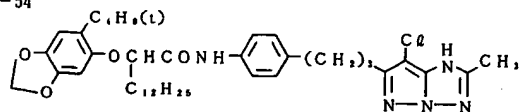
MP - 52



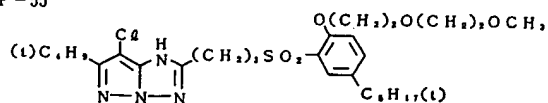
MP - 53



MP - 54

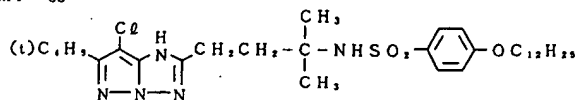


MP - 55

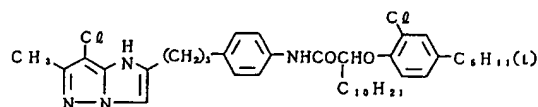


- 42 -

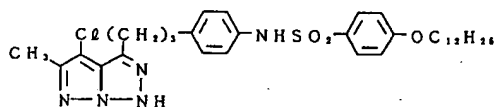
MP-56



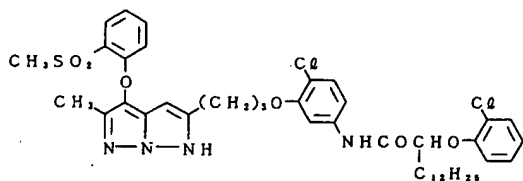
MP-57



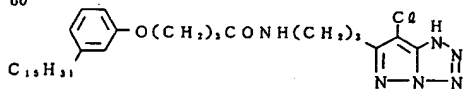
MP-58



MP-59



MP-60



-43-

以上の本発明に係る化合物の代表的具体例の他に、本発明に係る化合物の具体例としては特開昭 62-166339号の(18)頁～(32)頁に記載されている化合物の中で、No. 1～4, 6, 8～17, 19～43, 45～59, 61～104, 106～121, 123～162, 164～223で示される化合物を挙げることができる。

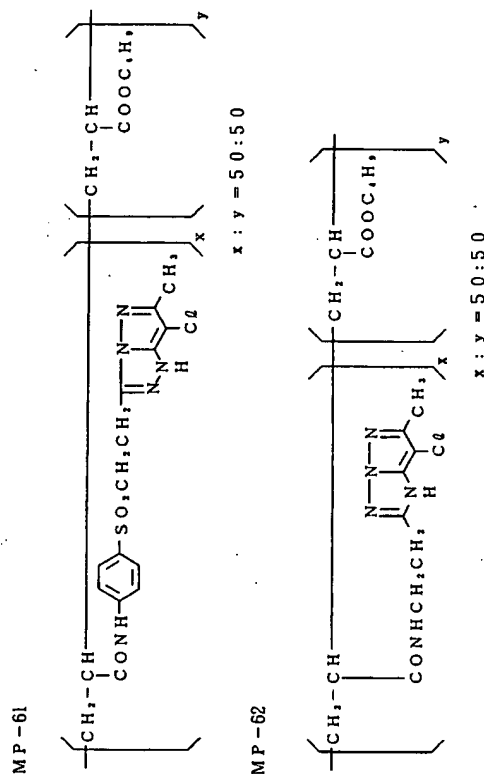
又、前記カブラーはジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティ(Journal of the Chemical Society),パーキン(Perkin) I (1977), 2047～2052, 米国特許 3,725,067号、特開昭 59-99437号、同 58-42045号、同 59-162548号、同 59-171956号、同 60-33552号、同 60-43659号、同 60-172982号及び同 60-190779号等を参考にして合成することができる。

本発明のカブラーは通常ハロゲン化銀 1 モル当り 1×10^{-3} モル～1 モル、好ましくは 1×10^{-3} モル～ 8×10^{-1} モルの範囲で用いることができる。

又本発明のカブラーは他の種類のマゼンタカブラーと併用することもできる。

前記ベンゾイル型イエローカブラーとしては、下記一般式(YB-I)で表される化合物が好ま

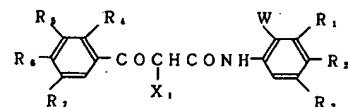
-45-



-44-

しい。

一般式(YB-I)



式中、 R_1, R_2 及び R_3 は同一及び異なったもの双方を含み、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、アルコシカルボニル基、スルホンアミド基又はスルファモイル基を表す。

R_1, R_2, R_3 及び R_4 は同一及び異なったもの双方を含み、好ましくは各々、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基又はスルホンアミド基を表す。

Wは好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基又はジアルキルアミノ基を表す。

X_1 は水素原子又は脱離可能な基を表し、脱離

-46-

可能な基として好ましい基は、一般式〔YB-II〕
で表される。

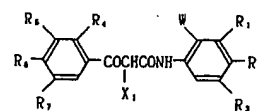
一般式 (YB-U)



Y₁は5～6負環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。

以下に、ベンゾイルアセトアニリド系イエロー
 カブラーの具体例を挙げるが、本発明はこれらに
 限定されるものではない。

以下



例 示 化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	W	X ₁
YB-1	H	H	(7)	H	H	(4)	H	(1)	(16)
YB-2	H	H	(7)	H	H	(4)	H	(1)	(17)
YB-3	H	H	(8)	H	H	H	H	(1)	(18)
YB-4	H	H	(8)	H	H	H	H	(4)	(19)
YB-5	H	H	(6)	(2)	H	H	H	(4)	(20)
YB-6	H	H	(9)	H	H	(4)	H	(1)	(21)
YB-7	H	H	(11)	H	(10)	(4)	H	(4)	(22)
YB-8	H	H	H	H	H	H	(7)	(4)	(23)
YB-9	H	H	(12)	H	H	(4)	H	(1)	(24)
YB-10	H	H	(13)	H	H	H	H	(1)	(25)
YB-11	H	H	(14)	H	H	(4)	H	(1)	(26)
YB-12	H	H	(15)	H	H	(4)	H	(4)	(27)
YB-13	H	H	H	H	H	(4)	H	(4)	H
YB-14	H	H	H	H	H	(5)	H	(1)	(28)
YB-15	H	H	(6)	H	H	(4)	H	(1)	(17)
YB-16	H	H	(6)	H	H	(4)	H	(1)	(29)
YB-17	H	H	(7)	H	H	(4)	H	(1)	(29)
YB-18	H	H	H	H	H	H	(7)	(4)	H
YB-19	H	H	(30)	(31)	H	H	H	(1)	H
YB-20	H	H	(11)	H	H	(32)	H	(4)	(33)
YB-21	H	H	(34)	H	H	(4)	H	(1)	(35)

-47-

(1)	(2)	(3)
-Cl	-CH ₃	-C ₁₈ H ₃₇

(4)

$-\text{OCH}_3$

(5)

$-\text{NHCOC}_6\text{H}_5$

(6)

$-\text{COOC}_6\text{H}_5$

(7)

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11}(\text{t}) \\ | \\ \text{—NHCOCHO—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—C}_6\text{H}_{11}(\text{t}) \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$


(8)

$$\begin{array}{c} \text{---COOCHCOOC}_{12}\text{H}_{25} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

(9)

$$\begin{array}{c} \text{---NHCOCHCH}_2\text{SO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

(10)



(11) $-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

- 49 -

- 48 -

(12)

$$-\text{CONH}(\text{CH}_2)_0-\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$$


(13)

$$\begin{array}{c} \text{---COOCHCH}_2\text{SO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

(14)

$$-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_8\text{H}_{11}(\text{t})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_8\text{H}_{11}(\text{t})$$

(15)

$\text{—NHSO}_2\text{—}$  $\text{—OC}_{12}\text{H}_{25}$

(16)

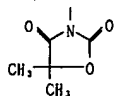
Chemical structure (16) is a 1,2,4-triazole derivative. It features a central 1,2,4-triazole ring. At position 4, there is a phenyl group. At position 5, there is a carbonyl group (C=O). At position 3, there is a 2-phenylethan-1-yl group, represented as -CH₂-CH₂-Ph.

(17)

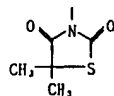
Chemical structure (17) is a 1,2,4-triazole derivative. It features a 1,2,4-triazole ring with a carbonyl group (=O) at position 3, a methyl group (-CH₃) at position 4, and a 4-phenylmethyl group (-CH₂-C₆H₄) at position 5.

- 50 -

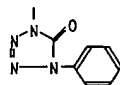
(18)



(19)



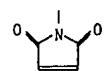
(20)



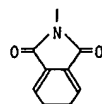
(21)



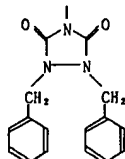
(22)



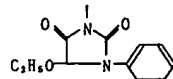
(23)



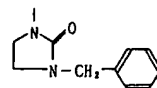
(24)



(25)



(26)



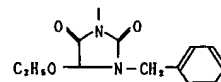
(27)



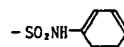
(28)



(29)



(30)



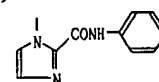
(31)



(32)



(33)



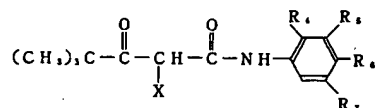
ベンゾイル型イエローカブラーの添加量は好ましくは、 $5 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3}$ モル/㎡であり、より好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3}$ モル/㎡であり、特に好ましくは $2 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3}$ モル/㎡が好

-51-

ましい。

本発明に係る好ましいピバロイルアセトアニリド系イエローカブラーは次の一般式〔Y P〕で示される。

一般式〔Y P〕



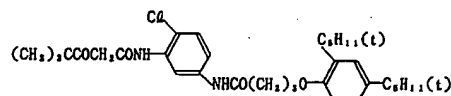
式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、又は、アルコキシ基を表し、ハロゲン原子が好ましい。又、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基、カルバミル基、スルホン基、スルファミル基、アルキルスルホンアミド基、アシルアミド基、ウレイド基又はアミノ基を表し、 R_2 及び R_3 が、それぞれ水素原子であって、 R_4 がアルコシカルボニル基、アシルアミド基又はアルキルスルホンアミド基が好ましい。

-53-

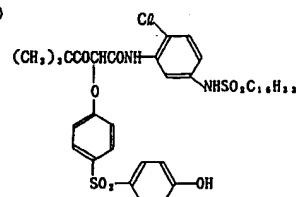
又、X は水素原子又は発色現象主薬の酸化物との反応により離脱しうる置換基を表す。

本発明に係るピバロイルイエローカブラーのうち代表的な化合物例を以下に挙げるが、本発明に係るイエローカブラーは以下に限定されるものではない。

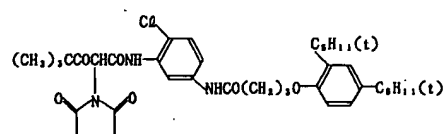
(Y P-1)



(Y P-2)

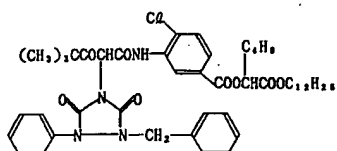


(Y P-3)

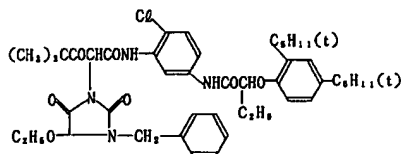


-54-

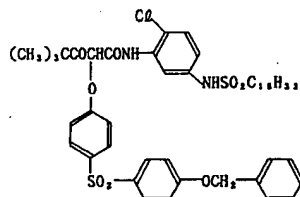
(Y P - 4)



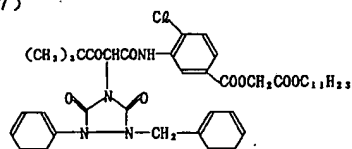
(Y P - 5)



(Y P - 6)

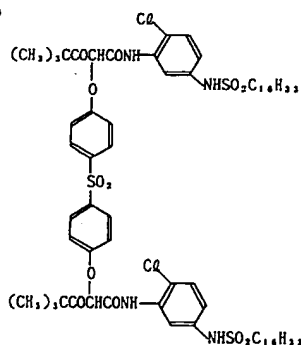


(Y P - 7)

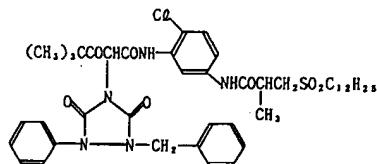


- 55 -

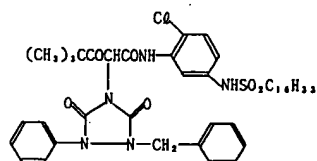
(Y P - 12)



(Y P - 13)

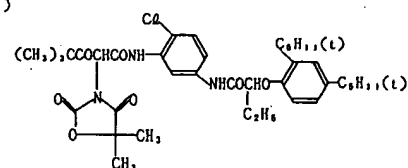


(Y P - 14)

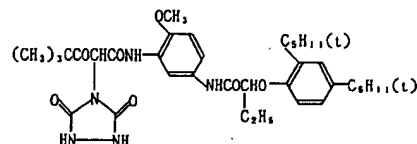


- 57 -

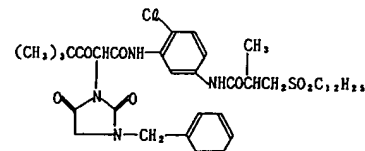
(Y P - 8)



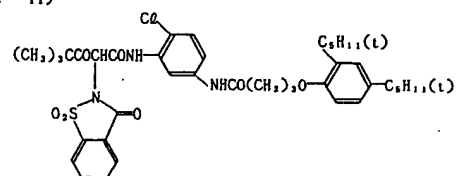
(Y P - 9)



(Y P - 10)

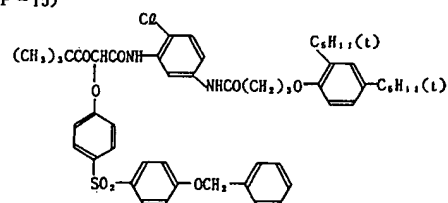


(Y P - 11)

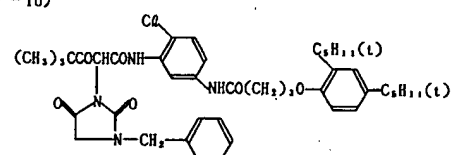


- 56 -

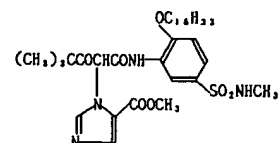
(Y P - 15)



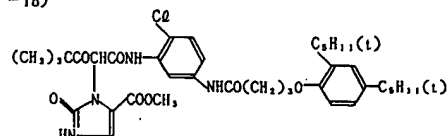
(Y P - 16)



(Y P - 17)

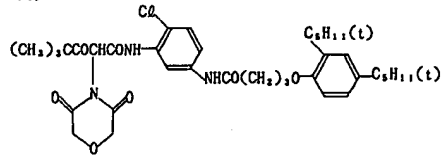


(Y P - 18)

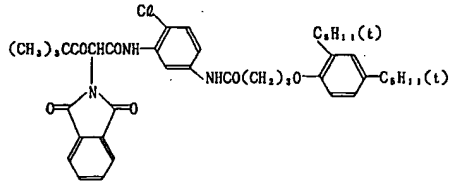


- 58 -

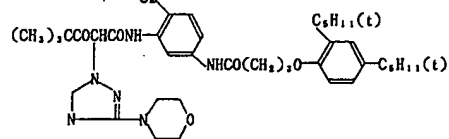
(Y P-19)



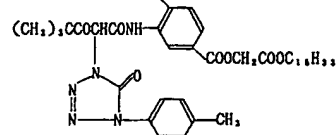
(Y P-20)



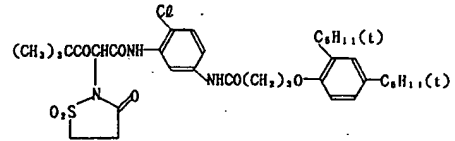
(Y P-21)



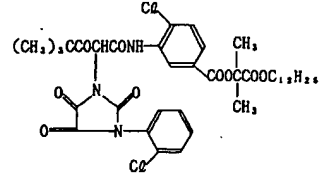
(Y P-22)



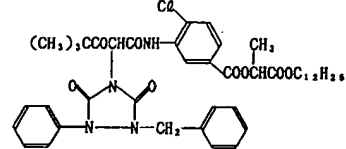
(Y P-23)



(Y P-24)



(Y P-25)



用い得る黄色カプラーのその他の具体例は、英国特許1,077,874号、特公昭45-40757号、特開昭47-1031号、同47-26133号、同48-94432号、同50-87650号、同51-3631号、同52-115219号、同54-99

-59-

433号、同54-133329号、同56-30127号、米国特許2,875,057号、同3,253,924号、同3,265,506号、同3,408,194号、同3,551,155号、同3,551,156号、同3,664,841号、同3,725,072号、同3,730,722号、同3,891,445号、同3,900,483号、同3,929,484号、同3,933,500号、同3,973,968号、同3,990,896号、同4,012,259号、同4,022,620号、同4,029,508号、同4,057,432号、同4,106,942号、同4,133,958号、同4,269,936号、同4,286,053号、同4,304,845号、同4,314,023号、同4,336,327号、同4,356,258号、同4,386,155号、同4,401,752号等に記載されている。

ビバロイル型イエローカプラーの添加量は前記ベンゾイル型イエローカプラーと同様である。

前記一般式で挙げたカプラー以外のカプラーも使用可能であり、該カプラーの例は次のような特許公報に記載されている。

シアンカプラーには主としてフェノール又はナフトールの誘導体が用いられる。その例は、例えば米国特許2,369,929号、同2,474,293号、同2,69

-61-

-60-

8,794号、同2,895,826号、同3,311,476号、同3,458,315号、同3,560,212号、同3,582,322号、同3,591,383号、同2,434,272号、同2,706,684号、同3,034,892号、同3,183,971号、西独特許出願(OLS)2,163,811号、特公昭45-28836号、特開昭49-122335号などに記載がある。

マゼンタカプラーには主として5-ピラズロン系化合物が用いられるがインダゾロン系化合物、シアノアセチル化合物も使用される。例えば、米国特許2,439,098号、同2,600,788号、同3,062,653号、同3,558,319号、英国特許956,261号、米国特許3,582,322号、同3,615,506号、同3,519,429号、同3,311,476号、同3,419,591号、特開昭49-111,631号、同50-13,041号、西独特許1,810,464号、特公昭44-2016号、特開昭49-131448号、米国特許2,983,608号などに記載がある。

黄色カプラーは例えば、米国特許3,341,331号、同2,875,057号、同3,551,155号、西独特許出願(OLS)1,547,868号、米国特許3,265,506号、同3,582,322号、同3,725,072号、西独特許出願(OLS)2,

-62-

162,899号、米国特許3,369,895号、同3,408,194号、西独特許出願(OLS)2,057,941号、同2,213,461号、同2,219,917号、同2,261,361号、同2,263,875号などに記載されている。

カラードグラマーは例えば米国特許3,476,560号、同2,521,908号、同3,034,892号、特公昭44-2016号、同38-22335号、同42-11304号、同44-32461号、同50-118029号、西独特許出願(OLS)2,418,959号に記載されている。

その他、発色反応に際して現像抑制作用化合物放出型のカブラー（D I R カブラー）としては、例えば米国特許3,227,554号、同3,617,291号、同3,701,783号、同3,790,384号、同3,632,345号、西独特許出願（OLS）2,414,006号、同2,454,301号、同2,454,329号、英国特許953,454号、特開昭54-145135号に記載されている。

D I R 無呈色化合物としては、例えば米国特許 3,297,445号、同 3,379,529号、西独公開(OLS)2,417,914号に記載のものが使用できる。

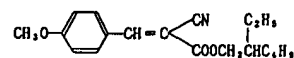
感光材料に求められる特性を満足させるために、

上記カプラー等は2種類以上同時に乳化分散することができる。

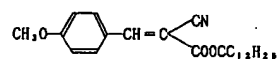
本発明を適用することができる油溶性紫外線吸収剤としては、例えば特公昭42-21687号、同48-5496号、特開昭47-1026号、英国特許1,293,982号などに記載されている。

次に、本発明を適用することができる油溶性紫外線吸収剤の若干の具体的な例を挙げると下記の通りである。

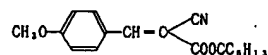
(U ~ 1)



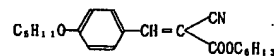
(U - 2)



(U - 3)

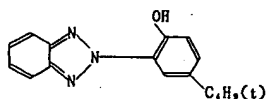


(U - 4)

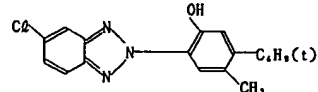


- 63 -

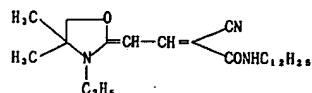
(U - 5)



(U - 6)



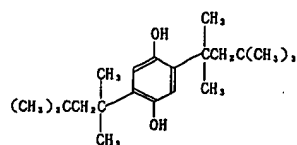
(U - 7)



本発明を適用することができる油溶性酸化防止剤としては、例えば米国特許2,336,327号、同2,728,659号、同2,835,579号及び特開昭46-2128号に記載されている化合物である。

次に、油溶性酸化防止剤の若干の具体例を下記に挙げる。

(A O - 1)



- 65 -

又、本発明を適用することができる油溶性発色色素像の褪色防止剤としては、例えばベルギー特許777,487号、独逸特許1,547,684号、西独特許出願(OLS)2,146,668号などに記載されている化合物である。

本発明が適用されるカラー拡散転写法写真要素に使用される油溶性色素供与体としては、例えば特開昭48-33826号、同49-11424号、同49-126332号、同50-115528号、同49-126331号、同51-109928号、同51-113624号に記載されている如き色素放出型レドックス化合物が挙げられる。

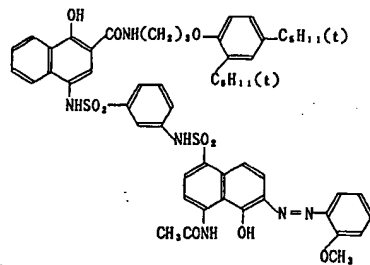
その例として次のものが挙げられる。

以下余

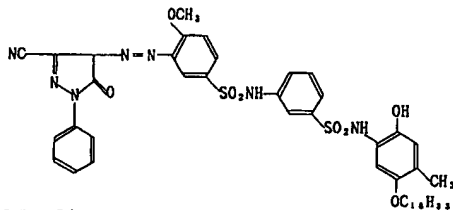


- 66 -

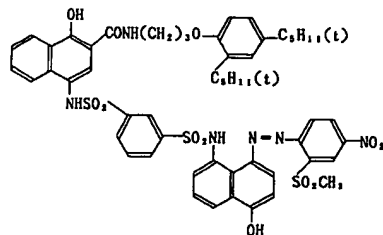
(DR-1)



(DR-2)



(DR-3)

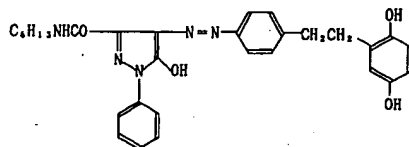


-67-

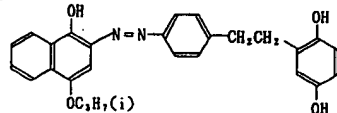
なカブリング反応により色素を形成する化合物及び米国特許3,415,644号、3,415,645号、3,415,646号、3,594,164号、3,594,165号に記載されているような色素現象素等が挙げられる。

本発明を適用することができる色素現象素の若干の具体例を下記に示す。

(DD-1)



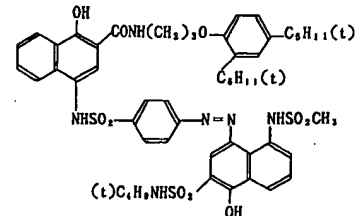
(DD-2)



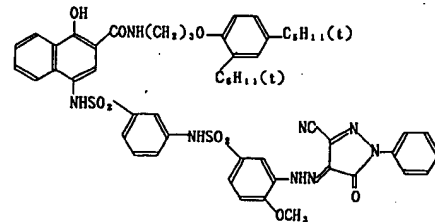
本発明に係る乳化分散物中の油相の有機溶媒は、一般に、沸点約175℃以上の高沸点有機溶剤あるいは沸点約30℃～約150℃の低沸点有機溶剤を夫々単独もしくは両者を任意の割合で混合してなるものである。

-69-

(DR-4)



(DR-5)



更に英国特許840,731号、同904,364号、同904,365号、同1,038,331号、米国特許3,227,551号、同3,327,554号などに記載されているようなカブリング反応により色素を放出する化合物、又は英国特許840,731号、同904,364号、米国特許3,227,551号、同3,327,554号などに記載されているよう

-68-

上記の高沸点有機溶媒としては、例えば米国特許2,322,027号、同2,533,514号、同2,835,579号、特公昭46-23233号、米国特許3,287,137号、英国特許958,441号、特開昭47-1031号、英国特許1,222,753号、米国特許3,936,303号、特開昭51-26037号、同50-82078号、米国特許2,353,262号、同2,852,383号、同3,554,755号、同3,676,137号、同3,676,142号、同3,700,454号、同3,748,141号、同3,837,863号、(OLS)2,538,889号、特開昭51-27921号、同51-27922号、同51-26035号、同51-26036号、同50-62632号、特公昭49-29461号、米国特許3,936,303号、同256,658号などに記載されている。

本発明に更に好ましく用いられる高沸点有機溶剤としては、エステル類（例えばフタル酸エステル類、隣酸エステル類、クエン酸エステル類、安息香酸エステル類、脂肪酸エステル類、炭酸エステルなど）、アミド類（例えば、脂肪酸アミド類、スルホンアミド類など）、エーテル類（例えば、アリルエーテル類など）、アルコール類、パラフィン類などが挙げられる。更に好ましく用いられる

-70-

高沸点有機溶剤としては、例えばフタル酸エステル類(例えばジブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジノニルフタレート、ジデシルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、ジブチルモノクロロフタレートなど)、磷酸エステル類(例えば、トリクレジルホスフェート、トリキシレリルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリブチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリス(ブトキシエチル)ホスフェート、トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、など)、クエン酸エステル類(例えば、*o*-アセチルトリエチル(又はブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシル)シトレート、トリエチル(又はブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、トリデシル)シトレートなど)、安息香酸エステル類(例えば、ブチル(又はヘキシ

ル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、オレイルなど)ベンゾエート、ベンチル-*o*-メチルベンゾエート、デシル-*p*-メチルベンゾエート、オクチル-*o*-クロロベンゾエート、ラウリル-*p*-クロロベンゾエート、プロピル-2,4-ジクロロベンゾエート、オクチル-2,4-ジクロロベンゾエート、ステアリル-2,4-ジクロロベンゾエート、オレイル-2,4-ジクロロベンゾエート、オクチル-*p*-メトキシベンゾエートなど)、脂肪酸エステル類(例えばヘキサデシルミリステート、ジブトキシエチルサクシネート、ジオクチルアジベート、ジオクチルアゼレート、デカメチレン-1,10-ジオールジアセテート、トリアセチン、トリブチン、ベンジルカプロネート、ペンタエリスリールテトラカプロネート、イソソルバイドジカプリレートなど)、アミド類(例えば、*N,N*-ジメチルラウロアミド、*N,N*-ジエチルカプリルアミド、*N*-ブチルベンゼンスルホンアミドなど)、トリオクチルトリメリテート、塩素化パラフィンが挙げ

-71-

られる。

本発明に係る低沸点有機溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテートなどが挙げられる。

これらの高沸点有機溶剤と低沸点有機溶剤とは、必要に応じ、任意の割合で混合することができる。

本発明に係る乳化分散物は、例えば米国特許2,332,027号に記載されたときガジノールWA (sulfonated coconut fatty alcohol のデュボン社の商品名)及びトリイソプロピルナフタレンスルホン酸塩を用いる方法、米国特許3,676,141号に記載された如き、スルホン基を有するアニオン界面活性剤とアンヒドロヘキシルエステル型ノニオン界面活性剤を併用する方法など、公知の方法により乳化分散することができる。

本発明を実施するために使用する乳化装置としては、処理液に大きな剪断力を与えるものか、又

-72-

は高強度の超音波エネルギーを与えるものが適している。特にコロイドミル、ホモジナイザー、毛細管式乳化装置、液体サイレン、電磁歪式超音波発生機、ボールマン笛を有する乳化装置が良好な結果を与えることができる。

本発明においては、分散物の安定性を高めるために低沸点溶媒を除去してもよい。

本発明に係る技術は、カラーネガ感光材料、カラー反転感光材料、カラー直接ポジ型感光材料、透明カラーポジ感光材料、カラーペーパー感光材料や、DTR方式のインスタント写真用感光材料などに適用することができる。

本発明による油溶性写真用添加剤分散液を感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤としては、通常ハロゲン化銀乳剤の任意のものを用いることができる。

該乳剤は、常法により化学増感することができ、増感色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。

ハロゲン化銀乳剤には、カブリ防止剤、安定剤

-73-

-74-

等を加えることができる。該乳剤のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。

乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬膜することができる。又、可塑剤、水不溶性又は難溶性合成ポリマの分散物(ラテックス)を含有させることができる。

更に現像促進剤、漂白促進剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤、及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物を用いることができる。

感光材料には、フィルター層、ハレーション防止層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び／又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するか、もしくは漂白される染料が含有させられてもよい。

感光材料には、ホルマリンスカベンジャー、蛍光増白剤、マット剤、滑剤、画像安定剤、界面活性剤、色カブリ防止剤、現像促進剤、現像遅延剤や漂白促進剤を添加できる。

-75-

ザーを用いて270kg/cm²の圧力で乳化分散し、減圧により酢酸エチルを除去して得た分散液を分割し、一部は有機酸によりpHを調整し、本発明の分散液を得た。

これら分散液を55℃に40時間保ち、油滴粒子の平均粒径を測定した。

その結果を表-1に示す。

以下



支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、バライタ紙、三酢酸セルロース等を用いることができる。

本発明に係る感光材料を用いて色素画像を得るには露光後、通常知られているカラー写真処理を行うことができる。

〔実施例〕

以下に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明する。

実施例 1

原料のオセインを石灰漬けし、次いで水洗、中和及びゼラチン抽出によりゼラチン溶液を得、ゼラチン溶液の濃縮、凝固及び乾燥によりゼラチンを得た。

トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム2.5g及びゼラチン6gを有するゼラチン水溶液に、油溶性添加剤20gをトリクレジルホスフェート15g及び酢酸エチル50gに溶解した溶液を添加し、マントンゴーリン社製バルブ型ホモジナイ

-76-

表-1

分散液	油溶性写真用添加剤	有機酸	分散液 pH	55℃に保存した時の平均粒子直径(μm)				備 考
				0hr	10hr	20hr	40hr	
E-1	U-1	—	6.5	0.28	0.33	0.45	0.52	本発明外
E-2	CU-1	—	6.7	0.30	0.38	0.45	0.52	本発明外
E-3	CU-4	—	6.8	0.31	0.42	0.53	0.68	本発明外
E-4	MP-1	—	7.1	0.27	0.35	0.47	0.58	本発明外
E-5	MP-2	—	6.4	0.28	0.33	0.49	0.60	本発明外
E-6	YP-4	—	6.5	0.31	0.47	0.58	0.70	本発明外
E-7	YP-5	US-1	4.0	0.32	0.42	0.59	0.81	本発明外
E-8	DR-1	—	7.2	0.25	0.32	0.38	0.42	本発明外
E-9	U-1	US-2	5.5	0.28	0.28	0.29	0.30	本発明
E-10	CU-1	US-3	6.0	0.30	0.31	0.33	0.35	本発明
E-11	CU-4	US-3	5.7	0.31	0.32	0.33	0.34	本発明
E-12	MP-1	US-1	5.5	0.29	0.30	0.31	0.32	本発明
E-13	MP-1	US-3	5.5	0.29	0.30	0.31	0.32	本発明
E-14	MP-1	US-4	5.5	0.28	0.29	0.29	0.29	本発明
E-15	MP-2	US-4	5.3	0.28	0.28	0.29	0.29	本発明
E-16	YP-4	US-3	5.0	0.31	0.32	0.33	0.35	本発明
E-17	YP-5	US-1	5.5	0.32	0.32	0.33	0.34	本発明
E-18	DR-1	US-2	5.3	0.25	0.26	0.26	0.27	本発明
E-19*	MP-1	US-3	5.3	0.30	0.30	0.30	0.30	本発明
E-20*	MP-1	US-3	5.0	0.30	0.30	0.30	0.30	本発明

*:ゼラチンは陽イオン交換したものを使用した。

-77-

-78-

本発明に係る乳化分散液 E-11~E-20 の分散油滴の平均粒子直径は、比較の E-1~E-10 の分散粒子直径に比べ溶解保存時の直径の変化が少ないことがわかる。

実施例 2

ここで用いた分散液は、実施例 1 の方法と同様に処理して得たものであるが、これら分散液を冷却セットし、4℃に保存して分散後から油性添加剤の結晶析出までの時間を測定した。

表-2

分散液	カプラー	有機酸	分散液 pH	4℃冷却保存での結晶析出	備 考
E-21	CU-1	—	6.8	6 日	本発明外
E-22	MP-1	—	7.2	7 日	本発明外
E-23	MP-2	—	6.6	7 日	本発明外
E-24	YP-4	—	6.5	12 日	本発明外
E-25	YP-5	—	7.0	13 日	本発明外
E-26	YB-16	—	6.9	9 日	本発明外
E-27	CU-1	US-2	5.5	25 日	本発明
E-28	MP-1	US-2	5.3	27 日	本発明
E-29	MP-2	US-3	5.2	27 日	本発明
E-30	YP-4	US-3	5.4	30 日以上*	本発明
E-31	YP-5	US-3	5.5	30 日以上*	本発明
E-32	YB-16	US-3	5.7	30 日	本発明

*30 日後に結晶の析出なし

-79-

第 2 層：第 1 中間層 (IL-1)

ゼラチン 1.3

第 3 層：低感度赤感性乳剤層 (RL)

沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.4\mu\text{m}$) 1.0

増感色素 (SD-1) 1.8×10^{-5}

増感色素 (SD-2) 2.8×10^{-4}

増感色素 (SD-3) 3.0×10^{-4}

(A-1)	シアンカプラー (CU-1)	0.70
	カラードシアンカプラー	
	(CC-1)	0.066
	DIR 化合物 (D-1)	0.03
	DIR 化合物 (D-3)	0.01
	高沸点溶媒 (Oil-1)	0.64
	ゼラチン	1.2

第 4 層：中感度赤感性乳剤層 (RM)

沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.7\mu\text{m}$) 0.8

増感色素 (SD-1) 2.1×10^{-5}

増感色素 (SD-2) 1.9×10^{-4}

増感色素 (SD-3) 1.9×10^{-4}

以下余



-81-

表-2 に示される様に、本発明外の分散液は、いずれも 13 日以内に結晶が析出したが、本発明に係る分散液は、いずれも 25 日以内での析出は認められなかった。

実施例 3

以下の実施例 3 において、ハロゲン化銀写真感光材料中の添加量は特に記載のない限り 1m^2 当たりのグラム数を示す。又、ハロゲン化銀及びコロイド銀は銀に換算して示した。更に増感色素はモル/銀 1 モルで示した。

トリアセチルセルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を順次支持体側から形成して多層カラー写真感光材料試料-101を作製した。

試料-101 (比較)

第 1 層：ハレーション防止層 (HC-1)

黒色コロイド銀	0.2
UV 吸収剤 (U-5)	0.23
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.18
ゼラチン	1.4

-80-

(A-2)	シアンカプラー (CU-1)	0.28
	カラードシアンカプラー	
	(CC-1)	0.027
	DIR 化合物 (D-1)	0.01
	高沸点溶媒 (Oil-1)	0.26
	ゼラチン	0.6

第 5 層：高感度赤感性乳剤層 (RH)

沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.8\mu\text{m}$)	1.70
増感色素 (SD-1)	1.9×10^{-5}
増感色素 (SD-2)	1.7×10^{-4}
増感色素 (SD-3)	1.7×10^{-4}

(A-3)	シアンカプラー (CU-1)	0.05
	シアンカプラー (C-1)	0.10
	カラードシアンカプラー	
	(CC-1)	0.02
	DIR 化合物 (D-1)	0.025

高沸点溶媒 (Oil-1)	0.17
ゼラチン	1.2

第 6 層：第 2 中間層 (IL-2)

ゼラチン	0.8
------	-----

-82-

第7層：低感度緑感性乳剤層 (GL)

沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.4\mu\text{m}$)	1.1
増感色素 (SD-4)	6.8×10^{-4}
増感色素 (SD-5)	6.2×10^{-4}
(A-4) マゼンタカプラー (M-1)	0.54
マゼンタカプラー (M-2)	0.19
カラードマゼンタカプラー	
(CM-1)	0.06
D I R 化合物 (D-2)	0.017
D I R 化合物 (D-3)	0.01
高沸点溶媒 (Oil-2)	0.81
ゼラチン	1.8

第8層：中感度緑感性乳剤層 (GM)

沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.7\mu\text{m}$)	0.7
増感色素 (SD-6)	1.9×10^{-4}
増感色素 (SD-7)	1.2×10^{-4}
増感色素 (SD-8)	1.5×10^{-4}
(A-5) マゼンタカプラー (M-1)	0.07
マゼンタカプラー (M-2)	0.03
カラードマゼンタカプラー	

-83-

ホルマリンスカベンジャー (HS-1)	0.09
ホルマリンスカベンジャー (HS-2)	0.07
第11層：低感度青感性乳剤層 (BL)	
沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.4\mu\text{m}$)	0.5
沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.7\mu\text{m}$)	0.5
増感色素 (SD-9)	5.2×10^{-4}
増感色素 (SD-10)	1.9×10^{-4}
(A-7) イエローカプラー (YB-15)	0.65
イエローカプラー (YP-4)	0.24
D I R 化合物 (D-1)	0.03
高沸点溶媒 (Oil-2)	0.18
ゼラチン	1.3
ホルマリンスカベンジャー (HS-1)	0.08

第12層：高感度青感性乳剤層 (BH)

沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $1.0\mu\text{m}$)	1.0
増感色素 (SD-9)	1.8×10^{-4}
増感色素 (SD-10)	7.9×10^{-5}
(A-8) イエローカプラー (YB-15)	0.15
イエローカプラー (YP-4)	0.05
高沸点溶媒 (Oil-2)	0.074

-85-

(CM-1)	0.04
D I R 化合物 (D-2)	0.018
高沸点溶媒 (Oil-2)	0.30
ゼラチン	0.8

第9層：高感度緑感性乳剤層 (GH)

沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $1.0\mu\text{m}$)	1.7
増感色素 (SD-6)	1.2×10^{-4}
増感色素 (SD-7)	1.0×10^{-4}
増感色素 (SD-8)	3.4×10^{-4}
(A-6) マゼンタカプラー (M-1)	0.09
マゼンタカプラー (M-3)	0.04
カラードマゼンタカプラー	
(CM-1)	0.04

高沸点溶媒 (Oil-2)	0.31
ゼラチン	1.2

第10層：イエローフィルター層 (YC)

黄色コロイド銀	0.05
色汚染防止剤 (SC-1)	0.1
高沸点溶媒 (Oil-2)	0.13
ゼラチン	0.7

-84-

ゼラチン	1.3
ホルマリンスカベンジャー (HS-1)	0.05
ホルマリンスカベンジャー (HS-2)	0.12

第13層：第1保護層 (Pro-1)

微粒子沃臭化銀乳剤	0.4
(平均粒径 $0.08\mu\text{m}$ AgI 1モル%)	
紫外線吸収剤 (U-5)	0.07
紫外線吸収剤 (U-7)	0.10
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.07
高沸点溶媒 (Oil-3)	0.07
ホルマリンスカベンジャー (HS-1)	0.13
" (HS-2)	0.37
ゼラチン	1.3

第14層：第2保護層 (Pro-2)

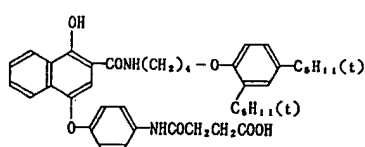
アルカリ可溶性マスト剤	
(平均粒径 $2\mu\text{m}$)	0.13
ポリメチルメタクリレート	
(平均粒径 $3\mu\text{m}$)	0.02
滑り剤 (WAX-1)	0.04
ゼラチン	0.6

-86-

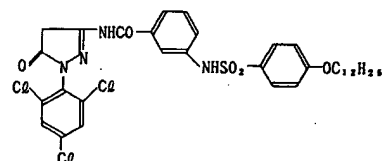
尚、上記組成物の他に、塗布助剤 S u - 1、分散助剤 S u - 2、粘度調整剤、硬膜剤 H - 1、H - 2、安定剤 S T - 1、カブリ防止剤 A F - 1、 $M_w: 10,000$ 及び $M_w: 1,100,000$ の 2 種の A F - 2 を添加した。

上記試料に用いた乳剤の平均粒径は、立方体に換算した粒径で示した。各乳剤は、金・硫黄増感を最適に施した。

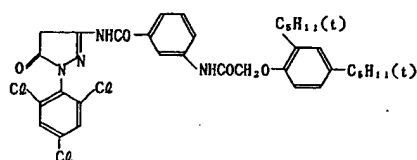
C-1



M-1

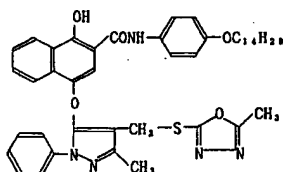


M-2

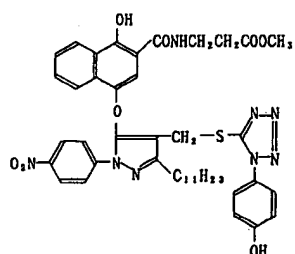


-87-

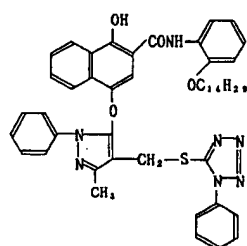
D-1



D-2

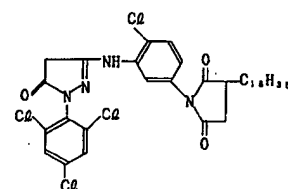


D-3

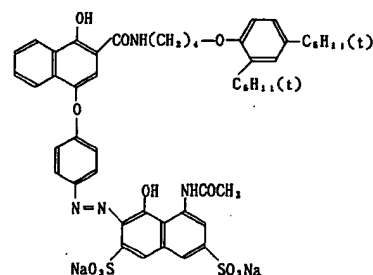


-89-

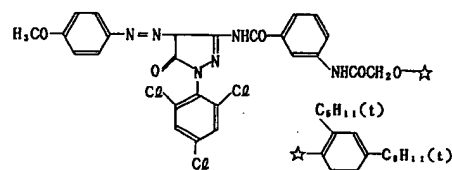
M-3



CC-1

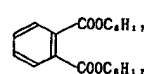


CM-1

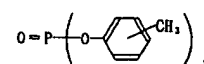


-88-

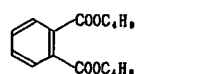
Oil-1



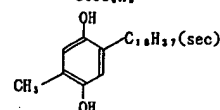
Oil-2



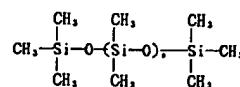
Oil-3



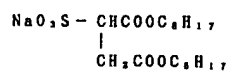
SC-1



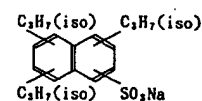
WAX-1

重量平均分子量 $M_w = 3,000$

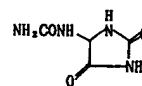
Su-1



Su-2



HS-1

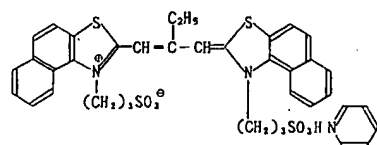


HS-2

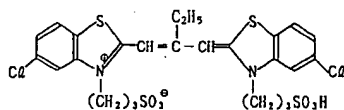


-90-

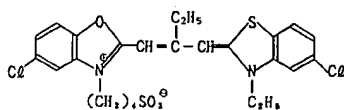
(SD-1)



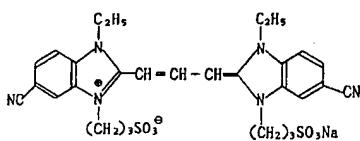
(SD-2)



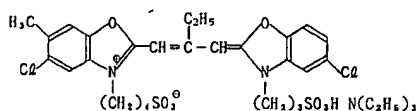
(SD-3)



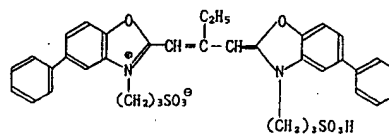
(SD-4)



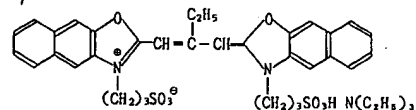
(SD-5)



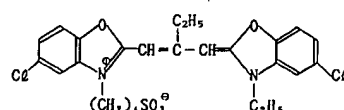
SD-6



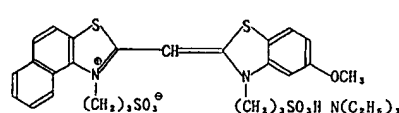
SD-7



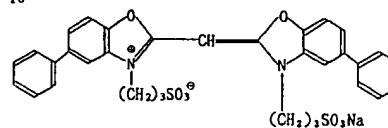
SD-8



SD-9



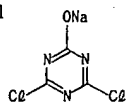
SD-10



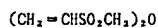
-91-

-92-

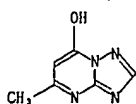
H-1



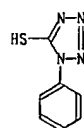
H-2



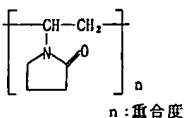
ST-1



AF-1



AF-2



前記〔CU〕から〔YP〕で示したカプラー、カラードカプラー、DIR化合物は実施例1と同様の分散方法により、表-3に示したE-33~E-40の組成で分散し、重層塗布を行い試料101を作成した。

次に試料101のカプラー分散液を例示化合物US-3でpH調整した以外は全て同様にして、表-3に示したE-41~E-48の分散物を作り、試料101と同様に試料102を作成した。

表-3

試料	乳化物	添加剤	5重層ゼラチン水溶液 (g)	TPNS (g)	高沸点溶媒例示化合物 (g)	酢酸エチル (g)	カプラーカラードDIR化合物 (g)	有機酸	分散液 pH
101	E-33	RL	100	1.0	Oil-1 5	20	A-1 6.3	—	6.8
	E-34	RM	100	1.0	Oil-1 5	20	A-2 6.1	—	6.9
	E-35	RH	100	1.0	Oil-1 5	20	A-3 5.7	—	6.8
	E-36	GL	100	1.0	Oil-2 4	20	A-4 4.0	—	6.7
	E-37	GM	100	1.0	Oil-2 4	20	A-5 2.1	—	6.5
	E-38	GH	100	1.0	Oil-2 4	20	A-6 2.2	—	6.6
	E-39	BL	100	1.0	Oil-2 4	20	A-7 20.0	—	7.1
	E-40	BH	100	1.0	Oil-2 4	20	A-8 11.0	—	6.8
102	E-41	RL	100	1.0	Oil-1 5	20	A-1 6.3	US-3	5.4
	E-42	RM	100	1.0	Oil-1 5	20	A-2 6.1	US-3	5.6
	E-43	RH	100	1.0	Oil-1 5	20	A-3 5.7	US-3	5.5
	E-44	GL	100	1.0	Oil-2 4	20	A-4 4.0	US-3	5.4
	E-45	GM	100	1.0	Oil-2 4	20	A-5 2.1	US-3	5.3
	E-46	GH	100	1.0	Oil-2 4	20	A-6 2.2	US-3	5.6
	E-47	BL	100	1.0	Oil-2 4	20	A-7 20.0	US-3	5.2
	E-48	BH	100	1.0	Oil-2 4	20	A-8 11.0	US-3	5.8

* トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム

このようにして作成した試料101及び102を、白色光を用いて均一露光した後、下記現像処理を行った。

-93-

-94-

処理工程 (38℃)

発色現像	3分15秒
漂 白	6分30秒
水 洗	3分15秒
定 着	6分30秒
水 洗	3分15秒
安定化	1分30秒
乾 燥	

各処理工程において使用した処理液組成は下記の通りである。

<発色現像液>

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-

(β-ヒドロキシエチル)アニリン・硫酸塩

	4.75g
無水亜硫酸ナトリウム	4.25g
ヒドロキシルアミン・1/2硫酸塩	2.0g
無水炭酸カリウム	37.5g
臭化ナトリウム	1.3g
ニトリロ三酢酸・3ナトリウム塩	
(1水塩)	2.5g
水酸化カリウム	1.0g

水を加えて1ℓとする。

<漂白液>

エチレンジアミン四酢酸鉄

アンモニウム塩 100g

エチレンジアミン四酢酸 2

アンモニウム塩 10.0g

臭化アンモニウム 150.0g

氷酢酸 10ml

水を加えて1ℓとし、アンモニア水を用いてpH=6.0に調整する。

<定着液>

チオ硫酸アンモニウム 175.0g

無水亜硫酸ナトリウム 8.5g

メタ亜硫酸ナトリウム 2.3g

水を加えて1ℓとし、酢酸を用いてpH=6.0に調整する。

<安定液>

ホルマリン(37%水溶液) 1.5ml

コニダックス(コニカ(株)製) 7.5ml

水を加えて1ℓとする。

-95-

-96-

油溶性添加剤の析出、粗大油滴等の油溶性添加剤分散液の劣化に起因する塗布故障は、試料を均一露光、現像処理して発色した後、顕微鏡で観察すると平均に発色している中に未発色又は平均発色より濃度の低い点、つまりマイナス濃度発色となる或る大きさの点となって現れる。

ここでマイナス濃度発色点数とは、感光材料表面を顕微鏡下観察し1dm²当たりの100μm以上の個数をいう。

実用に耐えるのはマイナス濃度発色点数が約10個/dm²以下の場合である。

表-4に試料101, 102のマイナス濃度発色点数を示す。

表-4

試 料	マイナス濃度発色点数(個/dm ²)		
	シアン発色層	マゼンタ発色層	イエロー発色層
101(本発明外)	90以上	80以上	90以上
102(本発明)	10以下	10以下	10以下

以下



表-4に示すように、本発明の試料102は、油溶性写真用添加剤の分散性が良好で、塗布工程に何ら問題を起こさなかった。

出願人 コニカ株式会社

-97-

-449-

-98-